

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-007574

(43)Date of publication of application : 10.01.1997

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/10

H01M 10/12

(21)Application number : 07-172804

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD

(22)Date of filing : 14.06.1995

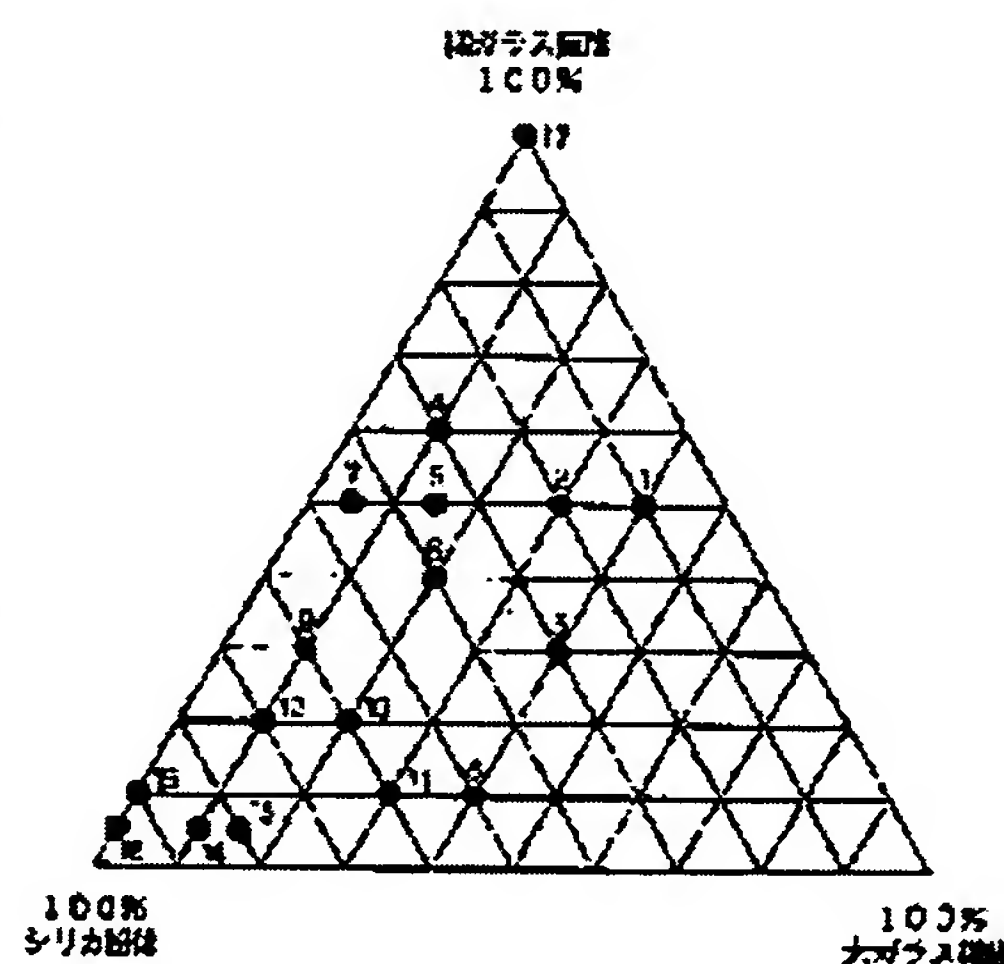
(72)Inventor : NAKAZAWA YOSHIO

(54) SEPARATOR FOR STORAGE BATTERY AND SEALED LEAD ACID BATTERY USING THIS SEPARATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a sealed lead acid battery excellent in a low temperature high efficient discharge characteristic and in life performance, by using a storage battery use separator of solidifying a paper making unit, composed of silica pelletized with water-contained non-crystal silicon oxide and fine glass fiber, by a resin binder.

CONSTITUTION: A constitutional material of a separator uses silica of aiming holding a dilute sulfuric acid electrolyte and preventing thickness deforming the separator, fine glass fiber for improving porosity and wettability and for reducing electric resistance and thick glass fiber for reducing a cost. In fixed compound ratio of these members, wet paper making technique is utilized to prepare 16 kinds of separators by trial experiment. As a result, water-contained non-crystal silicon oxide is pelletized, to use a paper making unit of 20 to 90wt.% silica of 30 $\mu$ m to 200 $\mu$ m grain size, 10 to 50wt.% fine glass fiber of less than 1 $\mu$ m mean fiber size and 30wt.% or less thick glass fiber of 4 to 30 $\mu$ m mean fiber size. A separator of solidifying this paper making unit by a resin binder is used to obtain a sealed lead acid battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-7574

(43)公開日 平成9年(1997)1月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	2/16		H 0 1 M	2/16
	10/10			M
	10/12			F
				Z
				K

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-172804

(22)出願日 平成7年(1995)6月14日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72)発明者 中澤 淑夫

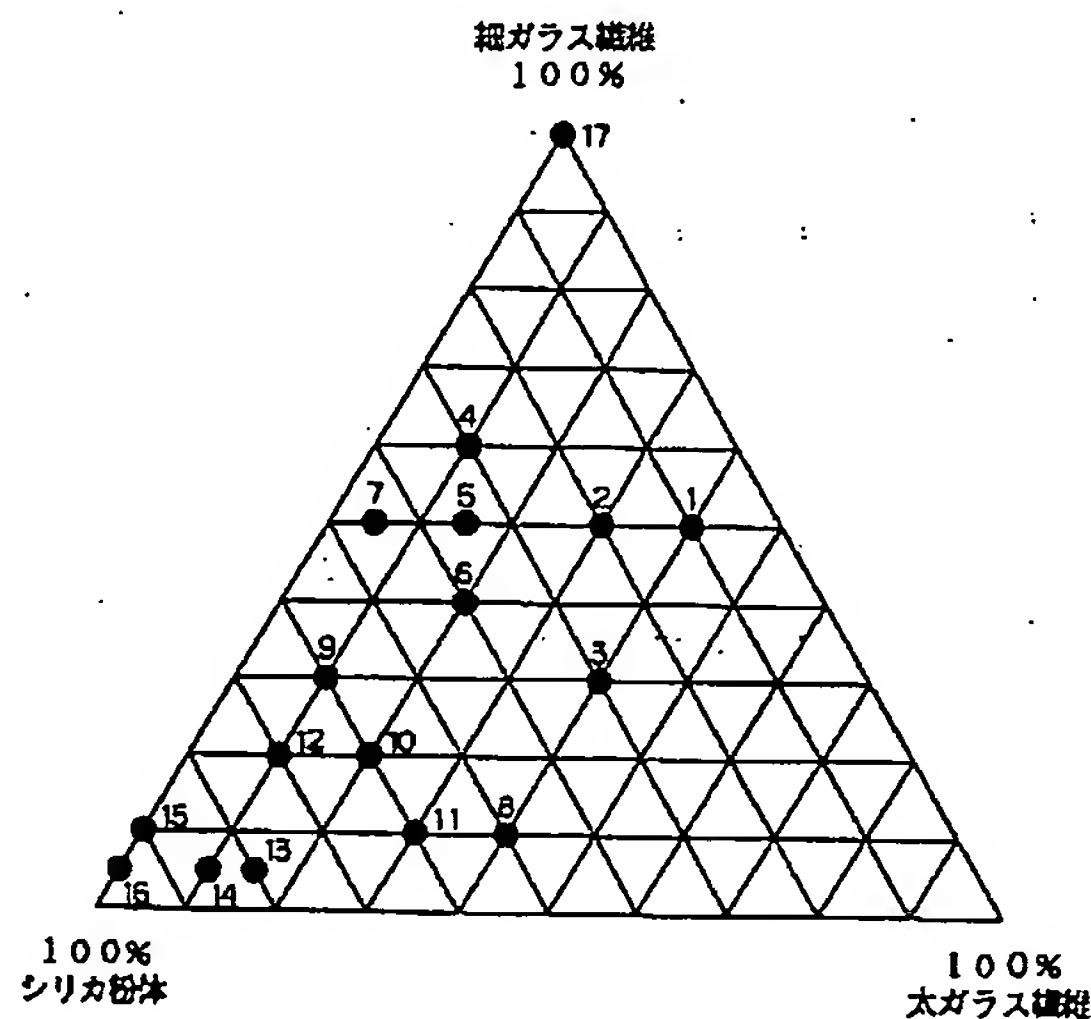
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 蓄電池用セパレータ及びそれを用いた密閉型鉛蓄電池

(57)【要約】

【目的】 低温高率放電性能及び寿命性能の優れた密閉型鉛蓄電池を提供する。

【構成】 本発明は、密閉型鉛蓄電池用のセパレータであって、造粒した含水無晶形酸化ケイ素と、平均繊維径が1 $\mu$ m未満の細ガラス繊維と、平均繊維径が4乃至30 $\mu$ mの太ガラス繊維を混抄し、バインダーで固化したことを特徴とする。これにより、安価で、低温高率放電性能及び寿命性能の優れた密閉型鉛蓄電池を提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含水無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒径が30乃至200 $\mu\text{m}$ であるシリカを20乃至90重量%と、平均繊維径が1 $\mu\text{m}$ 未満の細ガラス繊維10乃至50重量%と、平均繊維径が4乃至30 $\mu\text{m}$ の太ガラス繊維30重量%以下から構成される抄紙体をバインダーで固化したことを特徴とする蓄電池用セパレータ。

【請求項2】 請求項1で記載した蓄電池用セパレータを用いた密閉型鉛蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蓄電池用セパレータ及びそれを用いた密閉型鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、コードレス機器やポータブル機器の電源用、あるいはコンピュータのバックアップ用の電源、また自動車及び農機、並びに小型船舶のエンジン始動用の電源、さらには電気車や電気自動車のサイクルユーズ用の電源として、無保守、無漏液、ポジションフリーなどの特徴を持つ密閉型鉛蓄電池が広く使用されるようになってきた。

【0003】これら多種の用途を持つ密閉型鉛蓄電池には、リテーナ式、ゲル式、そして顆粒式の三つの方式がある。

【0004】リテーナ式は、極細のガラス繊維を主体に抄紙した多孔性のセパレータに希硫酸電解液を含浸保持させるものであり、ゲル式は、希硫酸電解液をコロイド状シリカや水ガラスでゲル状に非流動化したものを正負極板間及び極板群の周囲に固着させたものであり、顆粒式は、シリカ粉体の粗大な二次粒子を正負極板間及び極板群の周囲に充填して固定し、この粉体に希硫酸電解液を含浸保持させている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リテーナ式においては、セパレータの保液性を確保する為に高価な極細ガラス繊維を用いるため、セパレータの値段が高くなる問題がある。その対策として、安価な合成繊維などを主体としたセパレータが開発されているが、極細ガラス繊維を主体としたセパレータに比べて十分な保液性を有するまでには至っていない。また、極細ガラス繊維主体のセパレータは耐圧迫性が低いため、結果として極板群の圧迫が低下して期待する寿命性能が得られないという欠点がある。

【0006】ゲル式においては、ゲル状に非流動化した希硫酸電解液の硫酸イオンの移動速度が遅いため、高率放電での性能が劣るとともに、極板群の圧迫がほとんどないために寿命性能においても十分な特性が得られていない。

【0007】顆粒式においては、極板群の圧迫が長期に

わたって維持されるために寿命性能は優れているが、シリカ粉体を正負極板間に均一な厚みで、かつ緻密に充填することは非常に難しい。そのため、特開平第2-165570号公報に開示されているような一定厚さを有する隔離体を使用したり、特開平第4-51470号公報に開示されている、一定高さを有するリブを設けたセパレータを使用し正負極板間を一定に保って極板群を組み立てたのち、前述のシリカ粉体を極板間及び極板群の周囲に加振充填する方法が採用されている。

【0008】しかし、極板間隔が狭いため、均一な厚みで、かつ緻密に充填されたシリカ粉体層を形成するには煩雑な工程が必要であった。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、含水無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒径が30 $\mu\text{m}$ 乃至200 $\mu\text{m}$ であるシリカを20乃至90重量%と、平均繊維径が1 $\mu\text{m}$ 未満の細ガラス繊維10乃至50重量%と、平均繊維径が4乃至30 $\mu\text{m}$ の太ガラス繊維30重量%以下から構成される抄紙体を、樹脂バインダーで固化したことを特徴とする蓄電池用セパレータを用いることにより、密閉型鉛蓄電池の上記課題を解決することである。

【0010】

【作用】本発明の蓄電池用セパレータは、含水無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒径が30乃至200 $\mu\text{m}$ であるシリカを20乃至90重量%と、平均繊維径が1 $\mu\text{m}$ 未満の細ガラス繊維10乃至50重量%と、平均繊維径が4乃至30 $\mu\text{m}$ の太ガラス繊維30重量%以下から構成される抄紙体を、樹脂バインダーで固化したことを特徴とする。

【0011】これにより、リテーナ式密閉型鉛蓄電池のように高価な極細ガラス繊維を多く使用することなく、かつ現行リテーナマット（主体が1 $\mu\text{m}$ 以下の極細ガラス繊維100%のセパレータ）と同等以上の保液性を有する。またセパレータの厚さの変形が起りにくいため、蓄電池製造時の極板群の圧迫が長期にわたって維持され、寿命性能が改善される。

【0012】また、希硫酸電解液中の硫酸イオンの移動速度がゲル式密閉型鉛蓄電池よりも早いので、高率放電性能が低下することもない。

【0013】さらに、顆粒式の密閉型鉛蓄電池のように狭い極板間にシリカを均一な厚みで、かつ緻密に充填するような煩雑な工程をとる必要もない。

【0014】本発明の蓄電池用セパレータは樹脂バインダーで固化されているので、密閉型鉛蓄電池の製造工程での取り扱いが容易であり、シリカあるいはガラス繊維の一部、及びその両方の一部をポリエステル繊維と置き換えることにより、さらに強度の向上やコストの低減が可能である。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明する。

【0016】図1は、本発明の蓄電池用セパレータを構成する材料の配合比検討概念図である。

【0017】本発明の蓄電池用セパレータの構成材料は、希硫酸電解液の保持とセパレータの厚さ変形防止とを目的としたシリカと、多孔度の向上と濡れ性の改善及び電気抵抗の低減を目的とした細ガラス繊維と、コストの低減を目的とした太ガラス繊維とを用いた。

【0018】ここでのシリカは、比表面積が約250m<sup>2</sup>/gの含水無晶形二酸化ケイ素平均粒子径50μmに造粒したもので、造粒に際しては、含水無晶形二酸化ケイ素にバインダーとして水を加えて混練し、乾燥させたあと50μmの粒子径に粉碎した。なお、バインダーには水ガラスなどを用いてもよい。

【0019】また、細ガラス繊維には繊維径が0.8μ

mのものを、太ガラス繊維は19μmのものを用了。

【0020】これらの構成材料を使用し、表1に示すような配合比で湿式での抄紙技術を利用して、16種類の蓄電池用セパレータを試作した。また、比較のために従来品の代表として、主体が極細ガラス繊維100%のリテーナマット（以下現行リテーナマットという）のそれぞれを試験用の密閉型鉛蓄電池に組み込んで、低率（5HR）放電及び低温高率放電の各放電容量試験、並びに75℃におけるJIS軽負荷寿命試験を実施した。（図1内の各数字は、試作した16種類の蓄電池用セパレータをそれぞれ示し、表1のセパレータNo.と合致している。表1のNo.17は現行リテーナマットである）表2に性能試験の結果を示す。

【0021】

【表1】

セパレータNo.	構成材料配合比（重量％）		
	シリカ粉体	細ガラス繊維	太ガラス繊維
1	10	50	40
2	20	50	30
3	30	30	40
4	30	60	10
5	35	50	15
6	40	40	20
7	45	50	5
8	50	10	40
9	60	30	10
10	60	20	20
11	60	10	30
12	70	20	10
13	80	5	15
14	85	5	10
15	90	10	0
16	95	5	0
17 (現行リテーナマット)	0	100	0

【0022】

【表2】



セパレータNo.	試験結果			
	低率放電 (温度: 25℃ 電流: 5.6A)	高率放電 (温度: -15℃ 電流: 150A)		JIS軽負荷寿命 (温度: 75℃)
	容量(Ah)	容量(Ah)	5秒目電圧(V)	回数(サイクル)
1	24.0	4.9	9.0	1250
2	26.7	6.0	9.6	2050
3	24.2	4.8	9.0	1550
4	26.5	5.1	9.3	1780
5	26.8	6.1	9.8	2180
6	26.8	6.2	9.7	2350
7	26.9	6.1	9.7	2220
8	24.6	4.9	9.0	1510
9	26.7	5.8	9.6	2250
10	26.7	6.3	9.8	2450
11	26.6	5.8	9.7	2180
12	26.8	6.5	9.9	2470
13	24.9	5.0	9.1	1640
14	25.2	5.3	9.0	1650
15	26.6	5.8	9.7	2020
16	24.8	4.7	8.6	1320
17 (現行リテーナマット)	26.7	5.4	9.7	1800

No. 1, 3, 8, 13, 14, 16の試作セパレータを組み込んだ電池の低率放電容量が著しく劣っていた。これは、No. 1, 3, 8の試作セパレータには、太ガラス繊維が40重量%含まれているために保持液量が少なかったことと、No. 13, 14, 16の試作セパレータは、シリカを多く含むために希硫酸電解液中の硫酸根の拡散が遅れたことが影響したものと思慮される。

【0023】その他の試作セパレータを組み込んだ電池は、いずれも現行リテーナマットを組み込んだ電池（No. 17）と同等以上の低率放電容量を有していた。これらの試作セパレータは、希硫酸電解液の保持液性能が現行リテーナマットと同等以上であることがわかる。なお、シリカを90重量%含んだNo. 15の試作セパレータは、10重量%含まれている細ガラス繊維が希硫酸電解液中の硫酸根の拡散を改善したものと推測される。

【0024】低温高率放電容量は、低率放電容量試験で低い値であったNo. 1, 3, 8の試作セパレータ組み込み電池が、現行リテーナマット組み込み電池（No. 17）の性能より劣っていた。また、細ガラス繊維を60重量%含んだNo. 4及びシリカを95重量%含んだNo. 16の試作セパレータ組み込み電池も劣っていた。なお、No. 16の電池は、放電開始5秒後の電池電圧が9V未満であった。

【0025】その他の試作セパレータを組み込んだ電池は、いずれも現行リテーナマット（No. 17）を組み込んだ電池と同等以上の低温高率放電性能であった。このことは、低率放電での結果と同様に希硫酸電解液の保持液性能も同等以上であることを示している。

【0026】75℃におけるJIS軽負荷寿命試験でも、低率あるいは、低温高率放電試験の結果と同様に、No. 1, 3, 4, 8, 13, 14, 16の試作セパレータ組み込み電池の性能が劣っていた。

【0027】その他の試作セパレータを組み込んだ電池は、いずれも現行リテーナマットを組み込んだ電池（No. 17）よりも優れた寿命性能であった。

【0028】以上のごとく、電池性能試験の結果から、現行リテーナマットと同等以上の性能を有する試作セパレータは、シリカが20乃至90重量%、細ガラス繊維が10乃至50重量%、太ガラス繊維が30重量%以下の構成材料配合比のものであることが判明した。

【0029】さらに、造粒して粒子径を変えたシリカについて、同一内容の電池性能試験を実施し、粒子径が30乃至200 $\mu$ mのシリカで同様の試験結果が得られた。

【0030】細ガラス繊維としては、本実施例において、繊維径が0.8 $\mu$ mのガラス繊維を用いたが、平均繊維径が1 $\mu$ m以上であると、希硫酸電解液の保持液性

能が充分でないために期待した電池性能が得られず、1  $\mu\text{m}$ 未満のガラス繊維を用いた。

【0031】本発明のセパレータは、樹脂バインダーで固化しないと、蓄電池への組込み中にシリカがガラス繊維から離脱する。使用するバインダーは、メタクル酸系のものやスチレン・ブタジェンゴム系のものが好ましく、これらは蓄電池の充・放電性能に及ぼす悪影響が少ない。

【0032】なお、本発明で言う抄紙体とは、紙を抄く抄紙技術を利用し、本発明の蓄電池用セパレータの構成材料を抄いて紙状にしたものである。

【0033】

【発明の効果】本発明の蓄電池用セパレータは、含水無晶形酸化ケイ素を造粒したものであって、粒径が30乃至200  $\mu\text{m}$ であるシリカを20乃至90重量%と、平均繊維径が1  $\mu\text{m}$ 未満の細ガラス繊維10乃至50重量%と、平均繊維径が4乃至30  $\mu\text{m}$ の太ガラス繊維30重量%以下から構成される抄紙体を樹脂バインダーで固化したことを特徴とする。

【0034】これにより、リテーナ式の密閉型鉛蓄電池のように高価な極細ガラス繊維を多量に使用することな

く、かつ現行リテーナマットと同等の十分な保液性を有する。

【0035】また、セパレータの厚さの変形が起こりにくいため、蓄電池製造時の極板群の圧迫が長期にわたって維持され、寿命性能が改善される。

【0036】また、希硫酸電解液中の硫酸イオンの移動速度がゲル式の密閉型鉛蓄電池よりも早いので、低温高率放電が低下することもない。

【0037】さらに、顆粒式の密閉型鉛蓄電池のように狭い極板間にシリカ粉体を均一な厚みで、かつ緻密に充填するような煩雑な工程も必要でなく、樹脂バインダーで固化されているために製造工程での取り扱いが容易である。

【0038】以上のように、本発明の蓄電池用セパレータを密閉型鉛蓄電池に用いることにより、従来の密閉型鉛蓄電池に比べて、安価で、低温高率放電が良く、寿命性能の優れた密閉型鉛蓄電池を提供することが可能となり、本発明の工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蓄電池用セパレータの構成材料の配合比検討概念図である。

【図1】

